

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Juni 2002 (06.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/44231 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08F 291/00**,
A61K 7/48, 7/06, C08F 290/06, C08L 51/00, C08F 2/00

[DE/DE]; Karl-Doenges-Strasse 13, 65527 Niedern-
hausen (DE). **MORSCHHÄUSER, Roman** [DE/DE];
Jakob-Nickolaus-Weg 4, 55122 Mainz (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/13860**

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, US.

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. November 2001 (28.11.2001)

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(30) Angaben zur Priorität:
100 59 821.8 1. Dezember 2000 (01.12.2000) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50,
65929 Frankfurt am Main (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LÖFFLER, Matthias**

(54) Title: SURFACTANT-FREE COSMETIC, DERMATOLOGICAL AND PHARMACEUTICAL AGENTS

(54) Bezeichnung: TENSIDFREIE KOSMETISCHE, DERMATOLOGISCHE UND PHARMAZEUTISCHE MITTEL

(57) Abstract: The invention relates to surfactant-free cosmetic, dermatological and pharmaceutical agents that contain at least one copolymer, obtainable by radical copolymerization of A) acryloyldimethyl taurine acid and/or acryloyldimethyl taurates, B) optionally one or more other olefinically unsaturated, non-cationic comonomers, C) optionally one or more olefinically unsaturated, cationic comonomers, D) optionally one or more silicon-containing component(s), E) optionally one or more fluorine-containing component(s), F) optionally one or more macromonomers, G) copolymerization optionally proceeding in the presence of at least one polymer additive, H) with the proviso that component A) is copolymerized with at least one component selected from groups D) to G).

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind tensidfreie kosmetische, pharmazeutische und dermatologische Mittel, enthaltend mindestens ein Copolymer, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten, B) gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren olefinisch ungesättigten, nicht kationischen, Comonomeren, C) gegebenenfalls einem oder mehreren olefinisch ungesättigten, kationischen Comonomeren, D) gegebenenfalls einer oder mehreren siliziumhaltigen Komponente(n), E) gegebenenfalls einer oder mehreren fluorhaltigen Komponente(n), F) gegebenenfalls einem oder mehreren Makromonomeren, G) wobei die Copolymerisation gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs erfolgt, H) mit der Maßgabe, dass die Komponente A) mit mindestens einer Komponente ausgewählt aus einer der Gruppen.

WO 02/44231 A1

Beschreibung

Tensidfreie kosmetische, dermatologische und pharmazeutische Mittel.

5

Die vorliegende Erfindung betrifft tensidfreie kosmetische, pharmazeutische und dermatologische Mittel, enthaltend kammförmige Copolymere auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure.

- 10 Die gegenwärtig verwendeten kosmetischen oder dermatologischen Zusammensetzungen liegen meistens in Form von Öl-in-Wasser-Emulsionen vor (d.h. ein System bestehend aus einer kontinuierlichen wässrigen Phase und einer diskontinuierlichen dispergierten Öl-Phase) oder in Form von Wasser-in-Öl-Emulsionen (d.h. einem System aus einer kontinuierlichen fetthaltigen Phase und
15 einer diskontinuierlichen dispergierten wässrigen Phase).

- Die Wasser-in-Öl-Emulsionen umfassen somit eine kontinuierliche Öl-Phase und lassen zu, dass sich an der Hautoberfläche ein Fettfilm bildet, der den transepidermalen Wasserverlust vermeidet und die Haut vor externen Aggressionen schützt. Diese Emulsionen sind besonders geeignet, um die Haut zu
20 schützen und anzureichen, und insbesondere um trockene Haut zu behandeln. Die Öl-in-Wasser-Emulsionen ihrerseits verleihen der Haut beim Auftragen ein weiches, weniger fettiges und leichteres Gefühl als die Wasser-in-Öl-Emulsionen.

- Die Emulsionen werden im allgemeinen durch Einarbeitung emulgierender Tenside vom Öl-in-Wasser-Typ (O/W) oder vom Wasser-in-Öl-Typ (W/O) stabilisiert, die
25 sich dank ihrer amphiphilen Struktur an der Öl/Wasser-Grenzfläche befinden und so die dispergierten Tröpfchen stabilisieren. Es ist im allgemeinen erforderlich, diese Tenside in erheblicher Menge - bis zu 10 Gew.-% gegenüber dem Gesamtgewicht der Emulsion - zuzugeben, um eine angemessene Stabilität zu
30 erhalten.

Diese in großer Menge eingesetzten amphiphilen Tenside können jedoch gegenüber der Haut, den Augen und/oder der Kopfhaut des Anwenders eine

Reizwirkung auslösen. Darüber hinaus kann ihre Verwendung in hohen Konzentrationen zu kosmetisch nicht erwünschten Effekten, wie z.B. einem rauen, klebrigen und/oder zähen Gefühl, führen und eine kompakte und schwere Substanz ergeben. Andererseits müssen die Tenside in Abhängigkeit von der Polarität der Öle ausgewählt werden und sind daher nur mit einer begrenzten Zahl von Ölen verträglich, so dass die Vielfalt der Formulierungen beschränkt ist.

Die Formulierer von Emulsionen sind daher ständig bemüht, den Tensidgehalt zu reduzieren, um die Verträglichkeit der Emulsionen gegenüber der Haut, den Augen und/oder der Kopfhaut zu verbessern und ihre kosmetischen Eigenschaften zu optimieren. Die größte Schwierigkeit, auf die sie hierbei stoßen, ist die Stabilität der Emulsionen. Emulsionen ohne grenzflächenaktive Stoffe zeigen im allgemeinen eine unzureichende Stabilisierung der wasserunlöslichen Ölkomponenten, so dass Koagulation und Separation der Ölphase zu einer auch makroskopisch erkennbaren Zerstörung der Emulsion führen.

Im Laufe der letzten Jahre etablierten sich Polymere auf dem Markt, die Formulierung von tensidarmen Emulsionen und sogar tensidfreien Pseudo-Emulsionen ermöglichten (WO 96/37180 und US 5736125). Hierbei wurde durch hydrophobe Modifikation der konventionellen Poly(meth)acrylate der Zugang zu Polymeren gefunden, die sowohl verdickende als auch emulgierende/dispergierende Eigenschaften aufweisen können. Beispiele für kommerzielle hydrophob modifizierte Poly(meth)acrylate: ®Pemulen TR-1 und TR-2 von BF-Goodrich sowie ®Aculyn 22 und ®Aculyn 28 von Rohm und Haas.

Da diese hydrophob modifizierte Polymere ausnahmslos auf der Basis von (Meth)acrylsäure aufgebaut sind, besitzen sie auch die Nachteile der Poly(meth)acrylate. Ein wesentlicher Nachteil der Verdicker auf Basis Poly(meth)acrylsäure ist die starke pH-Abhängigkeit der Verdickungsleistung. So wird im allgemeinen Viskosität nur dann aufgebaut, wenn der pH Wert der Formulierung oberhalb von pH 6.0 eingestellt ist und somit die Poly(meth)acrylsäure in neutralisierter Form vorliegt.

In den 90iger Jahren wurden neuartige Verdicker auf Basis vernetzter und neutralisierten Acryloyldimethyltauraten in den Markt eingeführt (EP-B-0 815 828, EP-B-0 815 844 und EP-B-0 815 845).

Sowohl in Form des vorneutralisierten Homopolymers als auch als

- 5 korrespondierendes Copolymer ([®]Aristoflex AVC, Clariant GmbH) zeigten sich diese auf Sulfonatgruppen basierenden Typen den Poly(meth)acrylaten in vieler Hinsicht überlegen. Beispielsweise zeigen Acryloyldimethyltaurat-basierende Verdickersysteme hervorragende Eigenschaften in pH-Bereichen unterhalb von pH 6,0, also in einem pH-Bereich, in dem mit herkömmlichen Poly(meth)acrylat-
- 10 Verdickern nicht mehr gearbeitet werden kann.

Nachteil dieser Acryloyldimethyltaurat-basierenden Verdickersysteme ist jedoch, dass stabile Emulsionen i.a. nur in Gegenwart von zusätzlichen Tensiden als Co-Emulgator erzielt werden können.

- 15 Somit besteht ein Bedarf an tensidfreien kosmetischen, dekorativen und pharmazeutischen Mitteln, die einfach herzustellen sind, hervorragende rheologische und sensorische Eigenschaften und Stabilität besitzen und insbesondere im sauren pH Bereich stabil sind.

- 20 Überraschend wurde nun gefunden, dass sich eine neue Klasse von Copolymeren auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure (AMPS) - die sowohl als Verdicker, Konsistenzgeber, Emulgator, Dispergator und/oder Stabilisator geeignet sind – hervorragend zur Formulierung von sauren kosmetischen, pharmazeutischen und dermatologischen Mitteln eignen.

25

Gegenstand der Erfindung sind daher tensidfreie kosmetische, dermatologische und pharmazeutische Mittel, enthaltend mindestens ein Copolymer, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von

- 30 A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten,
B) gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren olefinisch ungesättigten, nicht kationischen, gegebenenfalls vernetzenden, Comonomeren, die

- wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom aufweisen und ein Molekulargewicht kleiner 500 g/mol besitzen,
- C) gegebenenfalls einem oder mehreren olefinisch ungesättigten, kationischen Comonomeren, die wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom aufweisen und ein Molekulargewicht kleiner 500 g/mol besitzen,
- D) gegebenenfalls einer oder mehreren mindestens monofunktionellen, zur radikalischen Polymerisation befähigten, siliziumhaltigen Komponente(n),
- E) gegebenenfalls einer oder mehreren mindestens monofunktionellen, zur radikalischen Polymerisation befähigten, fluorhaltigen Komponente(n),
- F) gegebenenfalls einem oder mehreren einfach oder mehrfach olefinisch ungesättigten, gegebenenfalls vernetzenden, Makromonomeren, die jeweils wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom besitzen und ein zahlenmittleres Molekulargewicht größer oder gleich 200 g/mol aufweisen, wobei es sich bei den Makromonomeren nicht um eine siliziumhaltige Komponente D) oder fluorhaltige Komponente E) handelt,
- G) wobei die Copolymerisation gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 200 g/mol bis 10^9 g/mol erfolgt,
- H) mit der Maßgabe, dass die Komponente A) mit mindestens einer Komponente ausgewählt aus einer der Gruppen D) bis G) copolymerisiert wird.

Die erfindungsgemäßen Copolymere besitzen bevorzugt ein Molekulargewicht von 10^3 g/mol bis 10^9 g/mol, besonders bevorzugt von 10^4 bis 10^7 g/mol, insbesondere bevorzugt $5 \cdot 10^4$ bis $5 \cdot 10^6$ g/mol.

Bei den Acryloyldimethyltauraten kann es sich um die anorganischen oder organischen Salze der Acryloyldimethyltaurinsäure (Acrylamidopropyl-2-methyl-2-sulfonsäure) handeln. Bevorzugt werden die Li^+ -, Na^+ -, K^+ -, Mg^{++} -, Ca^{++} -, Al^{+++} - und/oder NH_4^+ -Salze. Ebenfalls bevorzugt sind die Monoalkylammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und/oder Tetraalkylammoniumsalze, wobei es sich bei den Alkylsubstituenten der Amine unabhängig voneinander um (C_1 -

C₂₂)-Alkylreste oder (C₂-C₁₀)-Hydroxyalkylreste handeln kann. Weiterhin sind auch ein bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad bevorzugt. Es sollte angemerkt werden, dass auch Mischungen von zwei- oder mehreren der oben genannten Vertreter im Sinne der Erfindung sind. Der Neutralisationsgrad der Acryloyldimethyltaurinsäure kann zwischen 0 und 100 % betragen, besonders bevorzugt ist ein Neutralisationsgrad von oberhalb 80 %.

Bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere beträgt der Gehalt an Acryloyldimethyltaurinsäure bzw. Acryloyldimethyltauraten mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 99,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 98 Gew.-%.

Als Comonomere B) können alle olefinisch ungesättigten, nicht kationischen Monomere eingesetzt werden, deren Reaktionsparameter eine Copolymerisation mit Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten in den jeweiligen Reaktionsmedien erlauben.

Als Comonomere B) bevorzugt sind ungesättigte Carbonsäuren und deren Anhydride und Salze, sowie deren Ester mit aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 30.

Als ungesättigte Carbonsäuren besonders bevorzugt sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Styrolsulfonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Seneciosäure.

Als Gegenionen bevorzugt sind Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Al⁺⁺⁺, NH₄⁺, Monoalkylammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und/oder Tetraalkylammoniumreste, wobei es sich bei den Alkylsubstituenten der Amine unabhängig voneinander um (C₁-C₂₂)-Alkylreste oder (C₂-C₁₀)-Hydroxyalkylreste handeln kann. Zusätzlich können auch ein bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad Anwendung finden. Der Neutralisationsgrad der Carbonsäuren kann zwischen 0 und 100 % betragen.

Als Comonomere B) weiterhin bevorzugt sind offenkettige N-Vinylamide, bevorzugt N-Vinylformamid (VIFA), N-Vinylmethylformamid, N-Vinylmethylacetamid (VIMA) und N-Vinylacetamid; cyclische N-Vinylamide (N-Vinyllactame) mit einer Ringgröße

von 3 bis 9, bevorzugt N-Vinylpyrrolidon (NVP) und N-Vinylcaprolactam; Amide der Acryl- und Methacrylsäure, bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid und N,N-Diisopropylacrylamid; alkoxylierte Acryl- und Methacrylamide, bevorzugt Hydroxyethylmethacrylat,

- 5 Hydroxymethylmethacrylamid, Hydroxyethylmethacrylamid, Hydroxypropylmethacrylamid und Bernsteinsäuremono-[2-(methacryloyloxy)-ethylester]; N,N-Dimethylaminomethacrylat; Diethylamino-methylmethacrylat; Acryl- und Methacrylamidoglykolsäure; 2- und 4-Vinylpyridin; Vinylacetat; Methacrylsäureglycidylester; Styrol; Acrylnitril; Vinylchlorid; Stearylacrylat;
- 10 Laurylmethacrylat; Vinylidenchlorid; und/oder Tetrafluorethylen.

Als Comonomere B) ebenfalls geeignet sind anorganische Säuren und deren Salze und Ester. Bevorzugte Säuren sind Vinylphosphonsäure, Vinylsulfonsäure, Allylphosphonsäure und Methallylsulfonsäure.

- 15 Der Gewichtsanteil der Comonomere B), bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere, kann 0 bis 99,8 Gew.-% betragen und beträgt bevorzugt 0,5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 50 Gew.-%.

Als Comonomere C) kommen alle olefinisch ungesättigten Monomere mit

- 20 kationischer Ladung in Frage, die in der Lage sind, in den gewählten Reaktionsmedien mit Acryloyldimethyltaurinsäure oder deren Salze Copolymere zu bilden. Die dabei resultierende Verteilung der kationischen Ladungen über die Ketten hinweg kann statistisch, alternierend, block- oder gradientenartig sein. Es sei darauf hingewiesen werden, dass unter den kationischen Comonomeren C)
- 25 auch solche zu verstehen sind, die die kationische Ladung in Form einer betainischen, zwitterionischen, oder amphoteren Struktur tragen.
- Comonomere C) im Sinne der Erfindung sind auch aminofunktionalisierte Precursor, die durch polymeranalogue Reaktionen in Ihre entsprechenden quaternären (z.B. Reaktion mit Dimethylsulfat, Methylchlorid), zwitterionischen
- 30 (z.B. Reaktion mit Wasserstoffperoxid), betainischen (z.B. Reaktion mit Chloressigsäure), oder amphoteren Derivate überführt werden können.

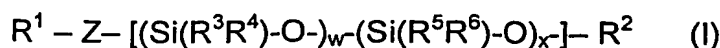
Besonders bevorzugt als Comonomere C) sind

- Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC),
 [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC),
 [2-(Acryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid,
 [2-Methacrylamidoethyl]trimethylammoniumchlorid,
 5 [2-(Acrylamido)ethyl]trimethylammoniumchlorid,
 N-Methyl-2-vinylpyridiniumchlorid
 N-Methyl-4-vinylpyridiniumchlorid
 Dimethylaminoethylmethacrylat,
 Dimethylaminopropylmethacrylamid,
 10 Methacryloylethyl-N-oxid und/oder
 Methacryloylethyl-betain.

Der Gewichtsanteil der Comonomeren C) kann, bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere, 0,1 bis 99,8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-%, 15 insbesondere bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, betragen.

Als polymerisationsfähige, siliziumhaltige Komponenten D) sind alle mindestens einfach olefinisch ungesättigten Verbindungen geeignet, die unter den jeweils 20 gewählten Reaktionsbedingungen zur radikalischen Copolymerisation befähigt sind. Dabei muss die Verteilung der einzelnen silikonhaltigen Monomere über die entstehenden Polymerketten hinweg nicht notwendigerweise statistisch erfolgen. Auch die Ausbildung von beispielsweise block- (auch multiblock-) oder gradientenartigen Strukturen ist im Sinne der Erfindung. Kombinationen von zwei oder mehreren unterschiedlichen silikonhaltigen Vertretern sind auch möglich. Die 25 Verwendung von silikonhaltigen Komponenten mit zwei oder mehr polymerisationsaktiven Gruppen führt zum Aufbau verzweigter oder vernetzter Strukturen.

Bevorzugte silikonhaltige Komponenten sind solche gemäß Formel (I). 30



Dabei stellt R^1 eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinylich ungesättigten Verbindungen dar, die zum Aufbau polymerer Strukturen auf radikalischem Wege geeignet ist. Bevorzugt stellt R^1 einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl- ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$), Methacryl- ($\text{CH}_2=\text{C}[\text{CH}_3]-\text{CO}-$), Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder Styrylrest dar.

Zur Anbindung der silikonhaltigen Polymerkette an die reaktive Endgruppe R^1 ist eine geeignete chemische Brücke Z erforderlich. Bevorzugte Brücken Z sind $-\text{O}-$, $-\text{((C}_1\text{-C}_{50})\text{Alkylen})-$, $-\text{((C}_6\text{-C}_{30})\text{Arylen})-$, $-\text{((C}_5\text{-C}_8)\text{Cycloalkylen})-$, $-\text{((C}_1\text{-C}_{50})\text{Alkenylen})-$, $-(\text{Polypropylenoxid})_n-$, $-(\text{Polyethylenoxid})_o-$,

- 10 $-(\text{Polypropylenoxid})_n(\text{Polyethylenoxid})_o-$, wobei n und o unabhängig voneinander Zahlen von 0 bis 200 bedeuten und die Verteilung der EO/PO-Einheiten statistisch oder blockförmig sein kann. Weiterhin geeignet als Brückengruppierungen Z sind $-\text{((C}_1\text{-C}_{10})\text{Alkyl})-(\text{Si}(\text{OCH}_3)_2)-$ und $-(\text{Si}(\text{OCH}_3)_2)-$.

Der polymere Mittelteil wird durch silikonhaltige Wiederholungseinheiten

- 15 repräsentiert.

Die Reste R^3 , R^4 , R^5 und R^6 bedeuten unabhängig voneinander $-\text{CH}_3$, $-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ oder $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$.

Die Indizes w und x repräsentieren stöchiometrische Koeffizienten, die unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 10 bis 250, betragen.

- 20 Die Verteilung der Wiederholungseinheiten über die Kette hinweg kann nicht nur rein statistisch, sondern auch blockartig, alternierend oder gradientenartig sein kann.

R^2 kann einerseits einen aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen ($\text{C}_1\text{-C}_{50}$)-Kohlenwasserstoffrest symbolisieren

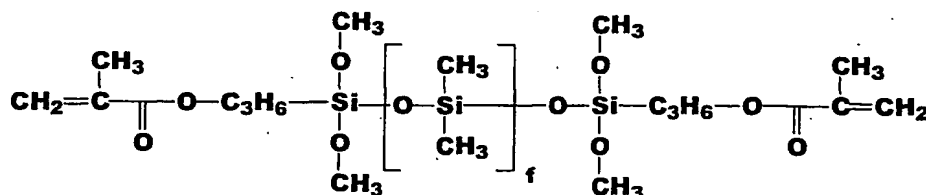
- 25 (linear oder verzweigt) oder $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{R}^7$ oder für die Struktureinheit $[-\text{Z}-\text{R}^1]$ stehen. Die Bedeutung der beiden Variablen Z und R^1 wurde bereits erklärt. R^7 steht für weitere Si-haltige Gruppierungen. Bevorzugte R^7 -Reste sind $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{Ph})_3$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{CH}_3$ und $-\text{O}-\text{Si}(\text{O}-\text{Si}(\text{Ph})_3)_2\text{Ph}$.

Wenn R^2 ein Element der Gruppe $[-\text{Z}-\text{R}^1]$ darstellt, handelt es sich um

- 30 difunktionelle, Monomere, die zur Vernetzung der entstehenden Polymerstrukturen herangezogen werden können.

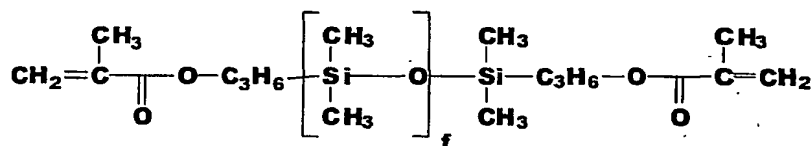
Formel (I) beschreibt nicht nur vinylisch funktionalisierte, silikonhaltige Polymerspezies mit einer polymertypischen Verteilung, sondern auch definierte Verbindungen mit diskreten Molekulargewichten.

- 5 Besonders bevorzugte silikonhaltige Komponenten sind die folgenden acrylisch- oder methacrylisch modifizierten silikonhaltigen Komponenten:

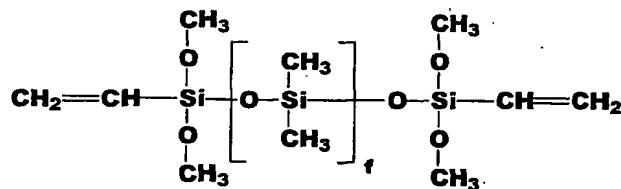


Methacryloxypropyldimethylsilyl endgeblockte Polydimethylsiloxane (f=2 bis 500)

10



Methacryloxypropyl endgeblockte Polydimethylsiloxane (f= 2 bis 500 bis)



- 15 Vinyl dimethoxysilyl endgeblockte Polydimethylsiloxane (f=2-500).

Bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere kann der Gehalt an siliziumhaltigen Komponenten bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% betragen.

20

Als polymerisationsfähige, fluorhaltige Komponenten E) sind alle mindestens einfach olefinisch ungesättigten Verbindungen geeignet, die unter den jeweils

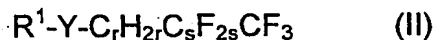
gewählten Reaktionsbedingungen zur radikalischen Copolymerisation befähigt sind. Dabei muss die Verteilung der einzelnen fluorhaltigen Monomere über die entstehenden Polymerketten hinweg nicht notwendigerweise statistisch erfolgen.

Auch die Ausbildung von beispielsweise block- (auch multiblock-) oder

- 5 gradientenartigen Strukturen ist im Sinne der Erfindung. Kombinationen von zwei oder mehreren unterschiedlichen, fluorhaltigen Komponenten E) ist auch möglich, wobei dem Experten klar ist, dass monofunktionelle Vertreter zur Bildung kammförmiger Strukturen führen, wohingegen di-, tri-, oder polyfunktionelle Komponenten E) zu zumindest teilvernetzten Strukturen führen.

10

Bevorzugte fluorhaltige Komponenten E) sind solche gemäß Formel (II).



- 15 Dabei stellt R^1 eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinyllisch ungesättigten Verbindungen dar, die zum Aufbau polymerer Strukturen auf radikalischem Wege geeignet ist. Bevorzugt stellt R^1 ein Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl- ($CH_2=CH-CO-$), Methacryl- ($CH_2=C[CH_3]-CO-$), Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder Styrylrest, besonders bevorzugt einen Acryl- und Methacrylrest, dar.
- 20 Zur Anbindung der fluorhaltigen Gruppierung an die reaktive Endgruppe R^1 ist eine geeignete chemische Brücke Y erforderlich. Bevorzugte Brücken Y sind $-O-$, $-C(O)-$, $-C(O)-O-$, $-S-$, $-O-CH_2-CH(O-)-CH_2OH$, $-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$, $-O-SO_2-O-$, $-O-S(O)-O-$, $-PH-$, $-P(CH_3)-$, $-PO_3-$, $-NH-$, $-N(CH_3)-$, $-O-(C_1-C_{50})Alkyl-O-$, $-O-Phenyl-O-$, $-O-Benzyl-O-$, $-O-(C_5-C_8)Cycloalkyl-O-$, $-O-(C_1-C_{50})Alkenyl-O-$, $-O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_n-$, $-O-(CH_2-CH_2-O)_n-$ und $-O-([CH-CH_2-O]_n-[CH_2-CH_2-O]_m)_o-$, wobei n, m und o unabhängig voneinander Zahlen von 0 bis 200 bedeuten und die Verteilung der EO- und PO-Einheiten statistisch oder blockförmig sein kann.
- Bei r und s handelt es sich um stöchiometrische Koeffizienten, die unabhängig
- 30 voneinander Zahlen von 0 bis 200 bedeuten.

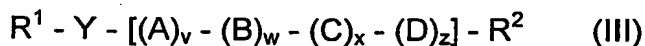
Bevorzugte fluorhaltige Komponenten E) gemäß Formel (II) sind Perfluorhexylethanol-methacrylat,

- Perfluorhexoylpropanol-methacrylat,
 Perfluoroctyethanol-methacrylat,
 Perfluoroctylpropanol-methacrylat,
 Perfluorhexylethanolpolyglycolether-methacrylat,
 5 Perfluorhexoyl-propanolyl-poly-[ethylglykol-co-propylenglycolether]-acrylat,
 Perfluoroctyethanolyl-poly-[ethylglykol-blockco-propylenglycolether]-methacrylat,
 Perfluoroctylpropanolyl-polypropylen-glycolether-methacrylat.

- Bezogen auf die Gesamtmasse des Copolymeren kann der Gehalt an fluorhaltigen
 10 Komponenten bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere
 bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, betragen.

- Bei den Makromonomeren F) handelt sich um mindestens einfach olefinisch
 funktionalisierte Polymere mit einer oder mehreren diskreten
 15 Wiederholungseinheiten und einem zahlenmittleren Molekulargewicht größer oder
 gleich 200 g/mol. Bei der Copolymerisation können auch Mischungen chemisch
 unterschiedlicher Makromonomere F) eingesetzt werden. Bei den
 Makromonomeren handelt es sich um polymere Strukturen, die aus einer oder
 mehreren Wiederholungseinheit(en) aufgebaut sind und eine für Polymere
 20 charakteristische Molekulargewichtsverteilung aufweisen.

Bevorzugt als Makromonomere F) sind Verbindungen gemäß Formel (III).



25

- R^1 stellt eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinylisch
 ungesättigten Verbindungen darstellt, die zum Aufbau polymerer Strukturen auf
 radikalischem Wege geeignet sind. Bevorzugt stellt R^1 einen Vinyl-, Allyl-,
 Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl- ($CH_2=CH-CO-$), Methacryl- ($CH_2=C[CH_3]-CO-$),
 30 Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder Styrylrest dar.
 Zur Anbindung der Polymerkette an die reaktive Endgruppe ist eine geeignete
 verbrückende Gruppe Y erforderlich. Bevorzugte Brücken Y sind $-O-$, $-C(O)-$,
 $-C(O)-O-$, $-S-$, $-O-CH_2-CH(O-)-CH_2OH$, $-O-CH_2-CH(OH)-CH_2O-$, $-O-SO_2-O-$,

-O-SO₂-O-, -O-SO-O-, -PH-, -P(CH₃)-, -PO₃-, -NH- und -N(CH₃)-, besonders bevorzugt -O-.

Der polymere Mittelteil des Makromonomeren wird durch die diskreten Wiederholungseinheiten A, B, C und D repräsentiert. Bevorzugte

- 5 Wiederholungseinheiten A, B, C und D leiten sich ab von Acrylamid, Methacrylamid, Ethylenoxid, Propylenoxid, AMPS, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Maleinsäure, Vinylacetat, Styrol, 1,3-Butadien, Isopren, Isobuten, Diethylacrylamid und Diisopropylacrylamid.

Die Indizes v, w, x und z in Formel (III) repräsentieren die stöchiometrische

- 10 Koeffizienten betreffend die Wiederholungseinheiten A, B, C und D. v, w, x und z betragen unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 1 bis 30, wobei die Summe der vier Koeffizienten im Mittel ≥ 1 sein muss.

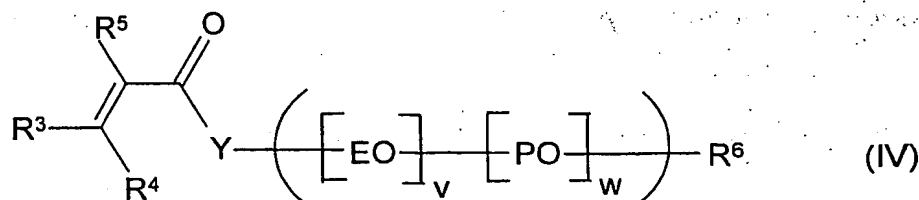
Die Verteilung der Wiederholungseinheiten über die Makromonomerkette kann statistisch, blockartig, alternierend oder gradientenartig sein.

- 15 R² bedeutet einen linearen oder verzweigten aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen (C₁-C₅₀)-Kohlenwasserstoffrest, OH, -NH₂, -N(CH₃)₂ oder ist gleich der Struktureinheit [-Y-R¹].

Im Falle von R² gleich [-Y-R¹] handelt es sich um difunktionelle Makromonomere, die zur Vernetzung der Copolymere geeignet sind.

20

Besonders bevorzugt als Makromonomere F) sind acrylisch- oder methacrylisch monofunktionalisierte Alkylethoxylate gemäß Formel (IV).



25

R₃, R₄, R₅ und R₆ bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff oder n-aliphatische, iso-aliphatische, olefinische, cycloaliphatische, arylaliphatische oder aromatische (C₁-C₃₀)-Kohlenwasserstoffreste.

Bevorzugt sind R₃ und R₄ gleich H oder -CH₃, besonders bevorzugt H; R₅ ist gleich

- 30 H oder -CH₃; und R₆ ist gleich einem n-aliphatischen, iso-aliphatischen,

olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen (C₁-C₃₀)-Kohlenwasser-stoffrest.

v und w sind wiederum die stöchiometrischen Koeffizienten betreffend die Ethylenoxideinheiten (EO) und Propylenoxideinheiten (PO). v und w betragen

- 5 unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 1 bis 30, wobei die Summe aus v und w im Mittel ≥ 1 sein muss. Die Verteilung der EO- und PO-Einheiten über die Makromonomerkette kann statistisch, blockartig, alternierend oder gradientenartig sein. Y steht für die obengenannten Brücken.

Weiterhin insbesondere bevorzugte Makromonomeren F) haben die folgende

- 10 Struktur gemäß Formel (IV):

Bezeichnung	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	v	w
®LA-030-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Lauryl	3	0
®LA-070-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Lauryl	7	0
®LA-200-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Lauryl	20	0
®LA-250-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Lauryl	25	0
®T-080-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Talk	8	0
®T-080-acrylat	H	H	H	-Talk	8	0
®T-250-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Talk	25	0
®T-250-crotonat	-CH ₃	H	-CH ₃	-Talk	25	0
®OC-030-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Octyl	3	0
®OC-105-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Octyl	10	5
®Behenyl-010-metharyl	H	H	H	-Behenyl	10	0
®Behenyl-020-metharyl	H	H	H	-Behenyl	20	0
®Behenyl-010-senecionyl	-CH ₃	-CH ₃	H	-Behenyl	10	0
®PEG-440-diacrylat	H	H	H	-Acryl	10	0
®B-11-50-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Butyl	17	13
®MPEG-750-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Methyl	18	0
®P-010-acrylat	H	H	H	-Phenyl	10	0
®O-050-acrylat	H	H	H	-Oleyl	5	0

Weiterhin als Makromonomere F) insbesondere geeignet sind Ester der (Meth)acrylsäure mit

(C₁₀-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 8 EO-Einheiten (Genapol® C-080)

C₁₁-Oxoalkoholpolyglykolethern mit 8 EO-Einheiten (Genapol® UD-080)

5 (C₁₂-C₁₄)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 7 EO-Einheiten (Genapol® LA-070)

(C₁₂-C₁₄)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 11 EO-Einheiten (Genapol® LA-110)

(C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 8 EO-Einheiten (Genapol® T-080)

(C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 15 EO-Einheiten (Genapol® T-150)

(C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 11 EO-Einheiten (Genapol® T-110)

10 (C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 20 EO-Einheiten (Genapol® T-200)

(C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 25 EO-Einheiten (Genapol® T-250)

(C₁₈-C₂₂)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 25 EO-Einheiten und/oder

iso-(C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 25 EO-Einheiten

Bei den Genapol®-Typen handelt es sich um Produkte der Firma Clariant, GmbH.

15

Bevorzugt beträgt das Molekulargewicht der Makromonomeren F) 200 g/mol bis 10⁶ g/mol, besonders bevorzugt 150 bis 10⁴ g/mol und insbesondere bevorzugt 200 bis 5000 g/mol.

20

Bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere kann der Gehalt an Makromonomere bis zu 99,9 Gew.-% betragen. Bevorzugt finden die Bereiche 0,5 bis 30 Gew.-% und 70 bis 99,5 Gew.-% Anwendung. Besonders bevorzugt sind Bereiche sind 1 bis 20 Gew.-% und 75 bis 95 Gew.-%.

25

Bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A), C) und D) erhältlich sind.

Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A), C) und E) erhältlich sind.

30

Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A), C) und F) erhältlich sind.

Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A), D) und F) erhältlich sind.

- 5 Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A) und F) erhältlich sind.

Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A) und D) erhältlich sind.

- 10 Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A) und E) erhältlich sind.

- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Copolymerisation in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs G) durchgeführt, wobei das Additiv G) vor der eigentlichen Copolymerisation dem Polymerisationsmedium ganz- oder teilweise gelöst zugegeben wird. Die Verwendung von mehreren Additiven G) ist ebenfalls erfindungsgemäß. Vernetzte Additive G) können ebenfalls verwendet werden.

- 20 Die Additive G) bzw. deren Mischungen müssen lediglich ganz oder teilweise im gewählten Polymerisationsmedium löslich sein. Während des eigentlichen Polymerisationsschrittes hat das Additiv G) mehrere Funktionen. Einerseits verhindert es im eigentlichen Polymerisationsschritt die Bildung übervernetzter Polymeranteile im sich bildenden Copolymerisat und andererseits wird das Additiv G) gemäß dem allgemein bekannten Mechanismus der Pfcopolymerisation statistisch von aktiven Radikalen angegriffen. Dies führt dazu, dass je nach Additiv
- 25 G) mehr oder weniger große Anteile davon in die Copolymere eingebaut werden. Zudem besitzen geeignete Additive G) die Eigenschaft, die Lösungsparameter der sich bildenden Copolymere während der radikalischen Polymerisationsreaktion derart zu verändern, dass die mittleren Molekulargewichte zu höheren Werten
- 30 verschoben werden. Verglichen mit analogen Copolymeren, die ohne den Zusatz der Additive G) hergestellt wurden, zeigen solche, die unter Zusatz von Additiven G) hergestellt wurden, vorteilhafterweise eine signifikant höhere Viskosität in wässriger Lösung.

Bevorzugt als Additive G) sind in Wasser und/oder Alkoholen, bevorzugt in t-Butanol, lösliche Homo- und Copolymere. Unter Copolymeren sind dabei auch solche mit mehr als zwei verschiedenen Monomertypen zu verstehen.

Besonders bevorzugt als Additive G) sind Homo- und Copolymere aus

- 5 N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, Ethylenoxid, Propylenoxid, Acryloyldimethyltaurinsäure, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylmethylacetamid, Acrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, N-Vinylmorpholid, Hydroxyethylmethacrylat, Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC) und/oder [2-(Methacryloyloxy)-ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC);

- 10 Polyalkylenglykole und/oder Alkylpolyglykole.

Insbesondere bevorzugt als Additive G) sind Polyvinylpyrrolidone (z.B. Luviskol K15[®], K20[®] und K30[®] von BASF), Poly(N-Vinylformamide); Poly(N-Vinylcaprolactame) und Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid und/oder Acrylsäure, die auch teilweise oder vollständig verseift sein können.

- 15 Das Molekulargewicht der Additive G) beträgt bevorzugt 10^2 bis 10^7 g/mol, besonders bevorzugt $0,5 \cdot 10^4$ bis 10^6 g/mol.

Die Einsatzmenge des polymeren Additivs G) beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse der bei der Copolymerisation zu polymerisierenden Monomere,

- 20 bevorzugt 0,1 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 1,5 bis 10 Gew.-%.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Copolymere vernetzt, d.h. sie enthalten Comonomere mit mindestens zwei

- 25 polymerisationsfähigen Vinylgruppen.

Bevorzugte Vernetzer sind Methylenbisacrylamid; Methylenbismethacrylamid; Ester ungesättigter Mono- und Polycarbonsäuren mit Polyolen, bevorzugt

Diacylate und Triacylate bzw. -methacrylate, besonders bevorzugt Butandiol- und Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat, Trimethylolpropantriacylat (TMPTA) und

- 30 Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA); Allylverbindungen, bevorzugt Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin; Allylester der Phosphorsäure; und/oder Vinylphosphonsäurederivate.

Insbesondere bevorzugt als Vernetzer ist Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA). Der Gewichtsanteil an vernetzenden Comonomeren, bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere, beträgt bevorzugt bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 7 Gew.-%.

5

Als Polymerisationsmedium können alle organischen oder anorganischen Lösungsmittel dienen, die sich bezüglich radikalischer Polymerisationsreaktionen weitestgehend inert verhalten und vorteilhafterweise die Bildung mittlerer oder hoher Molekulargewichte zulassen. Bevorzugt Verwendung finden Wasser; niedere
10 Alkohole; bevorzugt Methanol, Ethanol, Propanole, iso-, sec.- und t-Butanol, insbesondere bevorzugt t-Butanol; Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen und Mischungen der vorgenannten Verbindungen. Die Polymerisationsreaktion erfolgt bevorzugt im Temperaturbereich zwischen 0 und 150°C, besonders bevorzugt zwischen 10 und 100°C, sowohl bei Normaldruck
15 als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck. Gegebenenfalls kann die Polymerisation auch unter einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische
20 Strahlen, mechanische Energie oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren, wie organische Peroxide, z.B. Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Methylethylketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Dilauroylperoxid oder Azoinitiatoren, wie z.B. Azodiisobutyronitril (AIBN), verwendet werden. Ebenfalls geeignet sind anorganische Peroxyverbindungen, wie z.B. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$,
25 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder H_2O_2 , gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln (z.B. Natriumhydrogensulfit, Ascorbinsäure, Eisen(II)-sulfat etc.) oder Redoxsystemen, welche als reduzierende Komponente eine aliphatische oder aromatische Sulfonsäure (z.B. Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure etc.) enthalten.

30 Als Polymerisationsmedium können alle Lösungsmittel dienen, die sich bezüglich radikalischer Polymerisationsreaktionen weitestgehend inert verhalten und die Bildung hoher Molekulargewichte zulassen. Bevorzugt Verwendung finden Wasser und niedere, tertiäre Alkohole oder Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 30 C-Atomen. In

einer besonders bevorzugten Ausführungsweise wird t-Butanol als Reaktionsmedium verwendet. Mischungen aus zwei- oder mehreren Vertretern der beschriebenen potentiellen Lösungsmitteln sind selbstverständlich ebenfalls

5 erfindungsgemäß. Dies schließt auch Emulsionen von nicht miteinander mischbaren Solventien ein (z.B. Wasser/Kohlenwasserstoffe). Grundsätzlich sind alle Arten der Reaktionsführung geeignet, die zu den erfindungsgemäßen Polymerstrukturen führen (Lösungspolymerisation, Emulsionsverfahren, Fällungsverfahren, Hochdruckverfahren, Suspensionsverfahren, Substanzpolymerisation, Gelpolymerisation usw.).

10 Bevorzugt eignet sich die Fällungspolymerisation, besonders bevorzugt die Fällungspolymerisation in tert.-Butanol.

Die nachfolgende Auflistung zeigt 67 Copolymere, die für die Formulierung der erfindungsgemäßen Mittel besonders vorteilhaft geeignet sind. Die verschiedenen

15 Copolymere Nr. 1 bis Nr. 67 sind gemäß den folgenden Herstellverfahren 1, 2, 3 und 4 erhältlich.

Verfahren 1:

Diese Polymere sind nach dem Fällungsverfahren in tert. Butanol herstellbar.

20 Dabei wurden die Monomere in t-Butanol vorgelegt, die Reaktionsmischung inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen auf 60°C durch Zugabe des entsprechenden t-Butanol löslichen Initiators (bevorzugt Dilauroylperoxid) gestartet. Die Polymere werden nach beendeter Reaktion (2 Stunden) durch Absaugen des Lösungsmittels und durch anschließende Vakuumtrocknung isoliert.

25 Verfahren 2:

Diese Polymere sind nach dem Gelpolymerisationsverfahren in Wasser herstellbar.

30 Dabei werden die Monomere in Wasser gelöst, die Reaktionsmischung inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen auf 65°C durch Zugabe von geeigneten Initiatoren- oder Initiatorsystemen (bevorzugt $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) gestartet. Die Polymergele werden anschließend zerkleinert und nach Trocknung die Polymere isoliert.

Verfahren 3:

Diese Polymere sind nach dem Emulsionsverfahren in Wasser herstellbar. Dabei werden die Monomere in einer Mischung aus Wasser/organ. Lösungsmittel (bevorzugt Cyclohexan) unter Verwendung eines Emulgators emulgiert, die

5 Reaktionsmischung mittels N_2 inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen auf 80°C durch Zugabe von geeigneten Initiatoren- oder Initiatorsystemen (bevorzugt $Na_2S_2O_8$) gestartet. Die Polymeremulsionen werden anschließend eingedampft (Cyclohexan fungiert als Schlepper für Wasser) und dadurch die Polymere isoliert.

10

Verfahren 4:

Diese Polymere sind nach dem Lösungsverfahren in organischen Lösungsmitteln (bevorzugt Toluol, z.B. auch tert. Alkohole) herstellbar. Dabei werden die Monomere im Lösungsmittel vorgelegt, die Reaktionsmischung inertisiert und

15 anschließend die Reaktion nach Anheizen auf 70°C durch Zugabe von geeigneten Initiatoren- oder Initiatorsystemen (bevorzugt Dilauroylperoxid) gestartet. Die Polymere werden durch Abdampfen des Lösungsmittels und durch anschließende Vakuumtrocknung isoliert.

20 Polymere mit hydrophoben Seitenketten, unvernetzt

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
1	95 g AMPS 5 g Genapol T-080	1
2	90 g AMPS 10 g Genapol T-080	1
3	85 g AMPS 15 g Genapol T-080	1
4	80 g AMPS 20 g Genapol T-080	1
5	70 g AMPS 30 g Genapol T-080	1
6	50 g AMPS 50 g Genapol T-080	3
7	40 g AMPS 60 g Genapol T-080	3
8	30 g AMPS 70 g Genapol T-080	3
9	20 g AMPS 80 g Genapol T-080	3
10	60 g AMPS 60 g BB10	4

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
11	80 g AMPS 20 g BB10	4
12	90 g AMPS 10 g BB10	3
13	80 g AMPS 20 g BB10	1
14	80 g AMPS 20 g Genapol LA040	1

Polymere mit hydrophoben Seitenketten, vernetzt

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
15	80 g AMPS 20 g Genapol LA040 0.6g AMA	1
16	80 g AMPS 20 g Genapol LA040 0,8 AMA	1
17	80 g AMPS 20 g Genapol LA040 1,0 g AMA	1
18	628,73 g AMPS 120,45 g Genapol T-250 6,5 g TMPTA	2
19	60 g AMPS 40 g BB10 1,9 g TMPTA	4
20	80 g AMPS 20 g BB10 1,4 g TMPTA	4
21	90 g AMPS 10 g BB10 1,9 g TMPTA	4
22	80 g AMPS 20 g BB10 1,9 g TMPTA	4
23	60 g AMPS 40 g BB10 1,4 g TMPTA	4

5 Polymere mit hydrophoben Seitenketten, vernetzt, gepfropft

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
24	95 g AMPS 5 g BB10, 1,9 g TMPTA, 1 g Poly-NVP	1
25	90 g AMPS 10 g BB10, 1,9 g TMPTA, 1 g Poly-NVP	1
26	85 g AMPS 15 g BB10, 1,9 g TMPTA, 1 g Poly-NVP	1
27	90 g AMPS 10 g BB10, 1,9 g TMPTA, 1 g Poly-NVP	1

Polymere mit siliziumhaltigen Gruppen, unvernetzt

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
28	80 g AMPS, 20 g Silvet 867	1
29	80 g AMPS, 50 g Silvet 867	4

Polymere mit siliziumhaltigen Gruppen, vernetzt

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
30	80 g AMPS, 20 g Silvet 867, 0,5 g MBA	4
31	80 g AMPS, 20 g Silvet 867, 1,0 g MBA	1
32	60 g AMPS, 40 g Y-12867, 0,95 g AMA	1
33	80 g AMPS, 20 g Y-12867, 0,95 g AMA	1
34	90 g AMPS, 10 g Y-12867, 0,95 g AMA	1
35	60 g AMPS, 40 g Silvet 7280, 0,95 g AMA	1
36	80 g AMPS, 20 g Silvet 7280, 0,95 g AMA	1
37	90 g AMPS, 10 g Silvet 7280, 0,95 g AMA	1
38	60 g AMPS, 40 g Silvet 7608, 0,95 g AMA	1
39	80 g AMPS, 20 g Silvet 7608, 0,95 g AMA	1
40	90 g AMPS, 10 g Silvet 7608, 0,95 g AMA	1

Polymere mit hydrophoben Seitenketten und kationischen Gruppen, unvernetzt

5

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
41	87,5 g AMPS, 7,5 g Genapol T-110, 5 g DADMAC	2
42	40 g AMPS, 10 g Genapol T110, 45 g Methacrylamid	2
43	55 g AMPS, 40 g Genapol LA040, 5 g Quat	1
44	75 g AMPS, 10 g BB10, 6,7 g Quat	1

Polymere mit hydrophoben Seitenketten und kationischen Gruppen, vernetzt

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
45	60 g AMPS, 20 g Genapol T-80, 10 g Quat, 10 g HEMA	1
46	75 g AMPS, 20 g GenapolT-250, 5 g Quat, 1,4 g TMPTA	1
47	75 g AMPS, 20 g GenapolT-250, 10 g Quat, 1,4 g TMPTA	1
48	75 g AMPS, 20 g GenapolT-250, 20 g Quat, 1,4 g TMPTA	1

10 Polymere mit fluorhaltigen Gruppen

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
49	94 g AMPS, 2,02 g Fluowet AC 600	1
50	80 g AMPS, 20 g Perfluorooctylpolyethylenglycolmethacrylat, 1 g Span 80	3

Polymere mit fluorhaltigen Gruppen, gefropft

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
51	80 g AMPS, 10 g Fluowet AC 600, 5 g Poly-NVP	1
52	70 g AMPS, 8 g Perfluorooctylethyloxyglycerinmethacrylat, 5 g Poly-NVP	4

5 Multifunktionelle Polymere

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
53	80 g AMPS, 10 g Genapol LA070, 10 g Silvet 7608, 1,8 g TMPTA	1
54	70 g AMPS, 5 g N-Vinylpyrrolidon, 15 g Genapol T-250 methacrylat, 10 g Quat, 10 g Poly-NVP	4
55	80 g AMPS, 5 g N-Vinylformamid, 5 g Genapol O-150- methacrylat, 10 g DADMAC, 1,8 g TMPTA, 8 g Poly-N- Vinylformamid	2
56	70 g AMPS, 5 g N-Vinylpyrrolidon, 15 g Genapol T- 250-methacrylat, 10 g Quat, 10 g Poly-NVP	1
57	60 g AMPS, 10 g Genapol-BE-020-methacrylat, 10 g Genapol T-250-acrylat, 20 g Quat, 1 g Span 80	1
58	60 g AMPS, 20 g MPEG-750-methacrylat, 10 g Methacryloxypyldimethicon, 10 g Perfluorooctylpolyethylenglycol-methacrylat, 10 g Poly[N-vinylcaprolacton-co-acrylsäure] (10/90)	1
59	80 g AMPS, 5 g N-Vinylformamid, 5 g Genapol O-150- methacrylat, 10 g DADMAC, 1,8 g TMPTA	1

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
60	70 g AMPS, 10 g Genapol T-250-acrylat, 5 g N-Methyl-4-vinylpyridiniumchlorid, 2,5 g Silvet Y-12867, 2,5 g Perfluorhexylpolyethylenglykolphmethacrylat, 10 g Polyethylenglykoldimethacrylat, 4 g Poly[N-Vinylcaprolactam]	1
61	10 g AMPS, 20 g Acrylamid, 30 g N-2-Vinylpyrrolidon, 20 g Silvet 7608, 10 g Methacryloxypyl dimethicon, 10 g Fluowet AC 812	3
62	60 g AMPS, 10 g DADMAC, 10 g Quat, 10 g Genapol-LA-250-crotonat, 10 g Methacryloxypyl dimethicon, 7 g Poly[acrylsäure-co-N-vinylformamid]	1
63	50 g AMPS, 45 g Silvet 7608, 1,8 g TMPTA, 8 g Poly[N-Vinylformamid]	1
64	20 g AMPS, 10 g Genapol T 110, 35 g MAA, 30 g HEMA, 5 g DADMAC	4
65	20 g AMPS, 80 g BB10, 1,4 g TMPTA	1
66	75 g AMPS, 20 g BB10, 6,7 g Quat, 1,4 g TMPTA	1
67	35 g AMPS, 60 g Acrylamid, 2 g VIFA, 2,5 g Vinylphosphonsäure, 2 Mol-% Fluowet EA-600	4

Chemische Bezeichnung der Reaktanden:

- AMPS Acryloyldimethyltaurat, bevorzugt Na- oder NH₄-Salz
- 5 Genapol[®] T-080 C₁₆-C₁₈-Fettalkoholpolyglykoether mit 8 EO-Einheiten
- Genapol[®] T-110 C₁₂-C₁₄-Fettalkoholpolyglykoether mit 11 EO-Einheiten
- Genapol[®] T-250 C₁₆-C₁₈-Fettalkoholpolyglykoether mit 25 EO-Einheiten
- Genapol[®] LA-040 C₁₂-C₁₄-Fettalkoholpolyglykoether mit 4 EO-Einheiten
- Genapol[®] LA-070 C₁₂-C₁₄-Fettalkoholpolyglykoether mit 7 EO-Einheiten
- 10 Genapol[®] O-150 methacrylat C₁₆-C₁₈-Fettalkoholpolyglykoether methacrylat mit 15 EO-Einheiten,

- | | | |
|----|----------------------------|--|
| | Genapol® LA-250 crotonat | C ₁₂ -C ₁₄ -Fettalkoholpolyglycolether crotonat mit 25 EO-Einheiten |
| | Genapol® T-250 methacrylat | C ₁₆ -C ₁₈ -Fettalkoholpolyglycolether methacrylat mit 25 EO-Einheiten |
| 5 | Genapol® T-250 acrylat | C ₁₆ -C ₁₈ -Fettalkoholpolyglycolether methacrylat mit 25 EO-Einheiten |
| | BB10® | Polyoxyethylen(10)Behenylether |
| | TMPTA | Trimethylolpropantriacylat |
| | Poly-NVP | Poly-N-Vinylpyrrolidon |
| 10 | Silvet® 867 | Siloxan Polyalkylenoxid Copolymer |
| | MBA | Methylen-bis-acrylamid |
| | AMA | Allylmethacrylat |
| | ®Y-12867 | Siloxan Polyalkylenoxid Copolymer |
| | Silvet® 7608 | Polyalkylenoxid-modifiziertes |
| 15 | | Heptamethyltrisiloxan |
| | Silvet® 7280 | Polyalkylenoxid-modifiziertes |
| | | Heptamethyltrisiloxan |
| | DADMAC | Diallyldimethyl-ammoniumchlorid |
| | HEMA | 2-Hydroxyethylmethacrylat |
| 20 | Quat | 2-(Methacryloyloxy)ethyl-trimethylammoniumchlorid |
| | Fluowet® AC 600 | Perfluoralkylethylacrylat |
| | Span® 80 | Sorbitanester |
- 25 In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Copolymere wasserlöslich oder wasserquellbar.
- Vorteilhafte Eigenschaften zeigen die beschriebenen kämmförmigen, Acryloyldimethyltaurat enthaltenden Copolymeren sowohl in vernetzter als auch in unvernetzter Form.
- 30 Die beschriebene, optional durchführbare Pfropfung der kämmförmigen, Acryloyldimethyltaurat enthaltenden Copolymeren mit anderen Polymeren führt zu Produkten mit besonderer Polymorphologie, die in wässrigen Systemen optisch

klare Gele ergeben. Ein potenzieller Nachteil der Copolymere ohne Pfropfung besteht in einer mehr oder weniger starken Opaleszenz in wässriger Lösung. Diese beruht auf bisher nicht zu vermeidenden, übervernetzten Polymeranteilen, die während der Synthese entstehen und in Wasser nur unzureichend gequollen
5 vorliegen. Dadurch bilden sich Licht streuende Teilchen aus, deren Größe deutlich oberhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts liegt und deshalb Ursache der Opaleszenz sind. Durch das beschriebene, optional durchführbare Pfropf-Verfahren wird die Bildung übervernetzter Polymeranteile gegenüber herkömmlichen Techniken deutlich reduziert oder gänzlich vermieden.

10

Die beschriebene, optional durchführbare Inkorporation sowohl von kationischen Ladungen als auch von Silizium-, Fluor oder Phosphoratomen in die Acryloyldimethyltaurat enthaltenden Copolymeren führt zu Produkten, die in kosmetischen Formulierungen besondere sensorische und rheologische
15 Eigenschaften besitzen. Eine Verbesserung der sensorischen und rheologischen Eigenschaften kann insbesondere bei der Verwendung in rinse off Produkten (insbesondere Haarbehandlungsmittel) als auch leave on Produkten (insbesondere OW Emulsionen) gewünscht sein.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten, bezogen auf die fertigen Mittel, bevorzugt
20 0,01 bis 10 Gew.-% besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, an Copolymeren.

Die erfindungsgemäßen Mittel können ferner einen oder mehrere saure organische Wirkstoffe enthalten. Bevorzugt sind Verbindungen ausgewählt aus Glykolsäure,
25 Milchsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Mandelsäure, Salicylsäure, Ascorbinsäure, Brenztraubensäure, Oligooxa Mono- und Dicarbonsäuren, alpha-Hydroxysäuren, Fumarsäure, Retinoesäure, Sulfonsäuren, Benzoessäure, Kojisäure, Fruchtsäure, Äpfelsäure, Gluconsäure und deren Derivaten.

30 Die Formulierungen sind üblicherweise auf einen pH Wert im Bereich 2 bis 12, bevorzugt pH 3 bis 8 eingestellt.

Bei den Mitteln kann es sich um solche auf wässriger oder wässrig-alkoholischer Basis, beispielsweise Haargele, handeln.

Weiterhin kann es sich bei den Mitteln um Emulsionen und Suspensionen handeln, die Copolymere als Verdicker, Dispergiermittel, Emulgatoren, Suspendiermittel mit verdickender Wirkung und Konsistenzgeber enthalten.

Weiterhin kann es sich um dekorative, feststoffhaltige Zubereitungen handeln, die die Copolymere als Gleitmittel, Haftmittel, Verdicker, Dispergier- und Emulgiermittel enthalten.

Die emulgierende, stabilisierende und/oder konsistenzgebende Wirkung der

- 10 Copolymere in Emulsionen wird durch eine Assoziation der Polymerseitenketten untereinander, sowie durch eine Wechselwirkung der Polymerseitenketten mit den hydrophoben Ölkomponenten, verursacht bzw. verstärkt.

- Die Formulierungen können neben einem kosmetische und/oder dermatologische akzeptablen wässrigen Medium organische Lösemittel enthalten. Diese Lösemittel sind bevorzugt aus der Gruppe der ein- und mehrwertigen Alkohole, gegebenenfalls ethoxylierten Polyethylenglykolen, Propylenglykolestern, Sorbit und dessen Derivaten, Glykolethern, Propylenglykolethern und Fettestern ausgewählt und werden in, bezogen auf die fertigen Mittel, bis zu 90 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 70 Gew.-%, eingesetzt.

- 20 Der Öl-Anteil der Emulsionen liegt üblicherweise bei bis zu 95 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%. Der Anteil an Ölkörper ist auch abhängig davon, ob Lotionen mit einer vergleichsweise niedrigen oder Cremes und Salben mit hoher Viskosität hergestellt werden sollen. Die Emulsionen können sowohl Wasser-in-Öl-Emulsionen als auch Öl-in-Wasser-Emulsionen sein.

Die Emulsionen können als Hautpflegemittel, wie beispielsweise Tagescremes, Nachtcremes, Pflegecremes, Nährcreme, Bodylotions, Salben und dergleichen eingesetzt werden und als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, kationische Polymere, Filmbildner, sowie weitere in der Kosmetik gebräuchliche Zusätze, wie z.B. Überfettungsmittel, feuchtigkeitsspendende Mittel, Stabilisatoren, biogene Wirkstoffe, Glycerin, Konservierungsmittel, Perlglanzmittel, Farb- und Duftstoffe, Lösungsmittel, Hydrotrope, Trübungsmittel, weitere Verdickungsmittel und

- Dispergiermittel, ferner Eiweißderivate wie Gelatine, Collagenhydrolysate, Polypeptide auf natürlicher und synthetischer Basis, Eigelb, Lecithin, Lanolin und Lanolinderivate, deodorierende Mittel, Stoffe mit keratolytischer und keratoplastischer Wirkung, Enzyme und Trägersubstanzen, Antioxidation, UV-
- 5 Lichtschutzfilter, Pigmente und Metalloxide, sowie antimikrobiell wirkende Agentien enthalten.

Unter Ölkörper ist jegliche Fettsubstanz zu verstehen, die bei Raumtemperatur (25°C) flüssig ist.

- 10 Die Fett-Phase kann daher ein oder mehrere Öle umfassen, die vorzugsweise aus folgenden Ölen ausgewählt werden:
- Silikonöle, flüchtig oder nicht flüchtig, linear, verzweigt oder ringförmig, eventuell organisch modifiziert; Phenylsilikone; Silikonharze und -gummis; Mineralöle wie Paraffin- oder Vaselineöl; Öle tierischen Ursprungs wie Perhydrosqualen, Lanolin;
- 15 Öle pflanzlichen Ursprungs wie flüssige Triglyceride, z.B. Sonnenblumen-, Mais-, Soja-, Reis-, Jojoba-, Babusscu-, Kürbis-, Traubenkern-, Sesam-, Walnuss-, Aprikosen-, Makadamia-, Avocado-, Süßmandel-, Wiesenschaumkraut-, Ricinusöl, Triglyceride der Capryl/Caprinsäuren, Olivenöl, Erdnussöl, Rapsöl und Kokosnussöl;
- 20 Synthetische Öle wie Purcellinöl, Isoparaffine, lineare und/oder verzweigte Fettalkohole und Fettsäureester, bevorzugt Guerbetalkohole mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10, Kohlenstoffatomen; Ester von linearen (C₆-C₁₃)-Fettsäuren mit linearen (C₆-C₂₀)-Fettalkoholen; Ester von verzweigten (C₆-C₁₃)-Carbonsäuren mit linearen (C₆-C₂₀)-Fettalkoholen, Ester von linearen (C₆-C₁₈)-Fettsäuren mit
- 25 verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol; Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Dimerdiol oder Trimerdiol) und/oder Guerbetalkoholen; Triglyceride auf Basis (C₆-C₁₀)-Fettsäuren; Ester wie Dioctyladipat, Diisopropyl dimer dilineloat; Propylenglycole/-dicaprilat oder Wachse wie Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse, gegebenenfalls
- 30 in Kombination mit hydrophilen Wachsen, wie z.B. Cetylstearylalkohol; fluorierte und perfluorierte Öle; fluorierte Silikonöle; Gemische der vorgenannten Verbindungen.

Als nichtionogene Co-Emulgatoren kommen u.a. in Betracht Anlagerungsprodukte von 0 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe und an Sorbitan- bzw. Sorbitolester; (C₁₂-C₁₈)-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 0 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin; Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und ggfs. deren Ethylenoxidanlagerungsprodukten; Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und/oder gehärtetes Rizinusöl; Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat und Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen.

Als kationische Polymere eignen sich die unter der INCI-Bezeichnung „Polyquaternium“ bekannten, insbesondere Polyquaternium-31, Polyquaternium-16, Polyquaternium-24, Polyquaternium-7, Polyquaternium-22, Polyquaternium-39, Polyquaternium-28, Polyquaternium-2, Polyquaternium-10, Polyquaternium-11, sowie Polyquaternium 37 & mineral oil & PPG trideceth (Salcare SC95), PVP-dimethylaminoethylmethacrylat-Copolymer, Guar-hydroxypropyl-triammoniumchloride, sowie Calciumalginat und Ammoniumalginat. Des weiteren können eingesetzt werden kationische Cellulosederivate; kationische Stärke; Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden; quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere; Kondensationsprodukte von Polyglykolen und Aminen; quaternierte Kollagenpolypeptide; quaternierte Weizenpolypeptide; Polyethylenimine; kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amidomethicone; Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxy-propyldiethylentriamin; Polyaminopolyamid und kationische Chitinderivate, wie beispielsweise Chitosan. Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxan, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone und amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, sowie Polyalkylsiloxane, Polyalkylarylsiloxane, Polyethersiloxan-Copolymere, wie in US 5 104 645 und den darin zitierten Schriften beschrieben, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können.

Geeignete Filmbildner sind, je nach Anwendungszweck wasserlösliche Polyurethane, beispielsweise C₁₀-Polycarbamyl-polyglycerylester, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, -copolymere, beispielsweise Vinylpyrrolidon /Vinylacetat Copolymere, wasserlösliche Acrylsäure-Copolymere bzw. deren Ester oder Salze, 5 beispielsweise Partialestercopolymere der Acryl- und Methacrylsäure und Polyethylenglykoether von Fettalkoholen, wie Acrylat/Steareth-20-Methacrylat Copolymere, wasserlösliche Cellulose, beispielsweise Hydroxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, wasserlösliche Quaterniums, Polyquaterniums, Carboxyvinyl-Polymere, wie Carbomere und deren Salze, 10 Polysaccharide, beispielsweise Polydextrose und Glucan.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise polyethoxylierte Lanolinderivate, Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als 15 Schaumstabilisatoren dienen. Als feuchtigkeitsspendende Substanz stehen beispielsweise Isopropylpalmitat, Glycerin und/ oder Sorbitol zu Verfügung.

Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. 20 Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Die erfindungsgemäßen Mittel können mit konventionellen Ceramiden, Pseudoceramiden, Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden, Cholesterin, 25 Cholesterinfettsäureestern, Fettsäuren, Triglyceriden, Cerebrosiden, Phospholipiden und ähnlichen Stoffen als Pflegezusatz abgemischt werden.

Als UV-Filter eignen sich z.B. 4-Aminobenzoessäure; 3-(4'-Trimethylammonium)benzyliden-boran-2-on-methylsulfat; 30 3,3,5-Trimethyl-cyclohexylsalicylat; 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon; 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und ihre Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze; 3,3'-(1,4-Phenylendimethin)-bis-(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo[2.2.1]-heptan-1-methansulfonsäure und ihre Salze; 1-(4-tert.-

Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 3-(4'-Sulfo)-benzyliden-bornan-2-on und seine Salze; 2-Cyan-3,3-diphenyl-acrylsäure-(2-ethylhexylester); Polymer von N-[2(und 4)-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)benzyl]-acrylamid; 4-Methoxy-zimtsäure-2-ethyl-hexylester; ethoxyliertes Ethyl-4-amino-benzoat; 4-Methoxy-zimtsäure-isoamylester; 2,4,6-Tris-[p-(2-ethylhexyloxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazin;
2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-methyl-3-(1,3,3,3-tetramethyl-1-(trimethylsilyloxy)-disiloxanyl)propyl)phenol;
4,4'-[(6-[4-((1,1-dimethylethyl)-amino-carbonyl)phenylamino]-1,3,5-triazin-2,4-yl)diimino]bis-(benzoesäure-2-ethylhexylester);
3-(4'-Methylbenzyliden)-D,L-Campher; 3-Benzyliden-Campher; Salicylsäure-2-ethylhexylester; 4-Dimethylaminobenzoessäure-2-ethylhexylester; Hydroxy-4-methoxy-benzophenon-5-sulfonsäure (Sulisobenzonum) und das Natriumsalz; und/oder 4-Isopropylbenzylsalicylat.

Als Pigmente/Mikropigmente können z.B. mikrofeines Titandioxid, Glimmer-Titanoxid, Eisenoxide, Glimmer-Eisenoxid, Zinkoxid, Siliziumoxide, Ultramarinblau, Chromoxide, eingesetzt werden.

Als Antioxidantien eignen sich beispielsweise Superoxid-Dismutase, Tocopherol (Vitamin E) und Ascorbinsäure (Vitamin C).

Als Konservierungsmittel in Betracht kommen beispielsweise Phenoxyethanol, Parabene; Pentandiol oder Sorbinsäure.

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden.

Als antifungizide Wirkstoffe eignen sich bevorzugt Ketoconazol, Oxiconazol, Terbinafin, Bifonazole, Butoconazole, Cloconazole, Clotrimazole, Econazole, Enilconazole, Fenticonazole, Isoconazole, Miconazole, Sulconazole, Tioconazole, Fluconazole, Itraconazole, Terconazole, Naftifine und Terbinafine, Zn-Pyrethion und Oczopyrox.

Wesentlich für die Erfindung ist, dass die beschriebenen Acryloyldimethyltaurat enthaltenden Copolymere auch ohne Mitverwendung eines zusätzlichen nicht grenzflächenaktiven Co-Emulgators (z.B. polymere Emulgatoren) und/oder ohne Mitverwendung eines zusätzlichen Konsistenzgebers eingesetzt werden können.

- 5 Die Mitverwendung von nicht grenzflächenaktiven Co-Emulgatoren und/oder Konsistenzgebern ist daher nicht zwingend, aber möglich. Eine Kombination mit anderen bekannten nicht grenzflächenaktiven Co-Emulgatoren und/oder Konsistenzgebern kann zur Einstellung spezieller kosmetischer Profile und zur Ausnutzung synergistischer Effekte wünschenswert sein.

10

Die erzielte Beschaffenheit ist ausgesprochen neuartig: die Emulsionen sind cremig und salbig und haben überhaupt nicht das gelartige oder sogar gelatineartige Aussehen gewisser Emulsionen nach dem Stand der Technik, bei denen die äußere wässrige Phase verdickt ist.

- 15 Auch das kosmetische Gefühl auf der Haut ist überaus gut. Beim Auftragen verleiht die Emulsion ein Gefühl der Frische und des Komforts, wobei sie gleichzeitig gehaltvoll und nährend wirkt; sie ist weich und komfortabel und in keiner Weise klebrig.

Die Herstellung erfindungsgemäßer Emulsionen kann in an sich bekannter Weise, 20 beispielsweise durch Heiß-, Heiß-Heiß/Kalt- bzw. PIT- Emulgierung, erfolgen.

- Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken (bei den Prozentangaben handelt es sich um Gew.-%). Bei den in den Beispielen verwendeten Copolymeren handelt es 25 sich um Vertreter der in der Beschreibung bereits aufgeführten besonders bevorzugten Copolymere Nr.1 bis Nr.67. Die Herstellung erfolgte nach den dort angegebenen Verfahren 1, 2, 3 oder 4 unter Verwendung der bevorzugten Initiatoren und Lösemittel.

Beispiel 1: O/W-Hautmilch mit keratolytischer Wirkung, tensidfrei

Zusammensetzung

5	A	Copolymer Nr. 15	1,0 %
		Mineralöl	4,00 %
		Mandelöl	4,00 %
		®Cetiol SN (Henkel)	8,00 %
		Cetearylisononanoat	
10	B	®Aristoflex AVC (Clariant)	0,30 %
		Ammonium Acryloyldimethyltaurate/VP Copolymer	
	C	Wasser	ad 100 %
15		Zitronensäure	0,30 %
		Äpfelsäure	0,40 %
		Glykolsäure	0,70 %
		Milchsäure	0,70 %
	D	Duftstoffe	0,30 %

Herstellung

- I A und B mischen
- 20 II Die Komponenten von C mischen.
- III II zu I hinzugeben
- II D zu I hinzurühren
- III Emulsion homogenisieren, pH 3,5

25 Beispiel 2: Tensidfreie feuchtigkeitsspendende Lotion

30	A	Almondöl	7,00 %
		Cyclomethicone	5,00 %
	B	Copolymer Nr. 18	1,50 %
	C	Glycerin	7,00 %
		Wasser	ad 100 %
		Konservierungsmittel	q.s.
	D	Duftstoff	0,30 %

Herstellung

- I A und B mischen.
- II Lösung von C in I einrühren.
- III D zu II geben.
- 5 IV homogenisieren
- V pH 5.5

Beispiel 3: Erfrischende, tensidfreie Lotion

10	A	Almondöl	7,00 %
		Cyclomethicon	5,00 %
	B	Copolymer Nr. 32	1,50 %
	C	Glycerin	3,00 %
		Ethanol	20,00 %
15		Wasser	ad 100 %
		Konservierungsmittel	q.s.
	D	Duftstoff	0,30 %

Herstellung

- 20 I A und B mischen.
- II Lösung von C in I einrühren.
- III D zu II zufügen.
- IV homogenisieren

25 Beispiel 4: Tensidfreie Lotion mit erfrischender, belebender Wirkung

30	A	Jojoba oil	5,00 %
		Almondöl	3,00 %
		Cetiol V	3,00 %
		Decyloleat	
	B	Copolymer Nr. 35	1,50 %
	C	Glycerin	3,00 %
		Menthol	0,70 %

		Campher	0,30 %
		Ethanol	5,00 %
		Wasser	ad 100 %
		Konservierungsmittel	q.s.
5	D	Duftstoff	0,30 %

Herstellung

- I A und B mischen.
- II Lösung von C in I einrühren.
10. III D zu II geben.
- IV homogenisieren
- V pH auf 6,00 einstellen

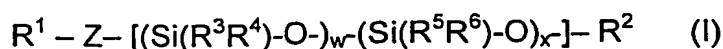
Patentansprüche:

1. Tensidfreie kosmetische, dermatologische und pharmazeutische Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein Copolymer, erhältlich durch
- 5 radikalische Copolymerisation von
- A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten,
- B) gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren olefinisch ungesättigten, nicht kationischen, gegebenenfalls vernetzenden, Comonomeren, die
- 10 aufweisen und ein Molekulargewicht kleiner 500 g/mol besitzen,
- C) gegebenenfalls einem oder mehreren olefinisch ungesättigten, kationischen Comonomeren, die wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom aufweisen und ein Molekulargewicht kleiner 500 g/mol besitzen,
- 15 D) gegebenenfalls einer oder mehreren mindestens monofunktionellen, zur radikalischen Polymerisation befähigten, siliziumhaltigen Komponente(n),
- E) gegebenenfalls einer oder mehreren mindestens monofunktionellen, zur radikalischen Polymerisation befähigten, fluorhaltigen Komponente(n),
- F) gegebenenfalls einem oder mehreren einfach oder mehrfach olefinisch
- 20 ungesättigten, gegebenenfalls vernetzenden, Makromonomeren, die jeweils wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom besitzen und ein zahlenmittleres Molekulargewicht größer oder gleich 200 g/mol aufweisen, wobei es sich bei den Makromonomeren nicht um eine siliziumhaltige Komponente D) oder fluorhaltige Komponente E) handelt,
- 25 G) wobei die Copolymerisation gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 200 g/mol bis 10^9 g/mol erfolgt,
- H) mit der Maßgabe, dass die Komponente A) mit mindestens einer
- 30 Komponente ausgewählt aus einer der Gruppen D) bis G) copolymerisiert wird,
- enthalten.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Comonomeren B) um ungesättigte Carbonsäuren, Salze ungesättigter Carbonsäuren, Anhydride ungesättigter Carbonsäuren, Ester ungesättigter Carbonsäuren mit aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen, offenkettige N-Vinylamide, cyclische N-Vinylamide mit einer Ringgröße von 3 bis 9, Amide der Acrylsäure, Amide der Methacrylsäure, Amide substituierter Acrylsäuren, Amide substituierter Methacrylsäuren, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, Vinylacetat; Styrol, Acrylnitril, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Tetrafluorethylen, Vinylphosphonsäure oder deren Ester oder Salze, Vinylsulfonsäure oder deren Ester oder Salze, Allylphosphonsäure oder deren Ester oder Salze und/oder Methallylsulfonsäure oder deren Ester oder Salze handelt.

3. Mittel nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Comonomeren C) um Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC), [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC), [2-(Acryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid, [2-Methacrylamidoethyl]trimethylammoniumchlorid, [2-(Acrylamido)ethyl]trimethylammoniumchlorid, N-Methyl-2-vinylpyridiniumchlorid, N-Methyl-4-vinylpyridiniumchlorid, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Methacryloylethyl-N-oxid und/oder Methacryloylethyl-betain handelt.

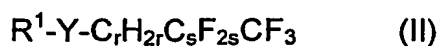
4. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den siliziumhaltigen Komponenten D) um Verbindungen der Formel (I)



handelt, wobei

- R^1 einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl-, Methacryl-, Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder ein Styrylrest darstellt;
- Z eine chemische Brücke, bevorzugt ausgewählt aus $-O-$, $-((C_1-C_{50}) \text{ Alkylen})-$, $-((C_6-C_{30}) \text{ Arylen})-$, $-((C_5-C_8) \text{ Cycloalkylen})-$, $-((C_1-C_{50}) \text{ Alkenylen})-$, $-(\text{Polypropylenoxid})_n-$, $-(\text{Polyethylenoxid})_o-$, $-(\text{Polypropylenoxid})_n(\text{Polyethylenoxid})_o-$, wobei n und o unabhängig voneinander Zahlen von 0 bis 200 bedeuten und die Verteilung der EO/PO-Einheiten statistisch oder blockförmig sein kann,
- $-((C_1-C_{10}) \text{ Alkyl})-(\text{Si}(\text{OCH}_3)_2)-$ und $-(\text{Si}(\text{OCH}_3)_2)-$, darstellt;
- R^3 , R^4 , R^5 und R^6 unabhängig voneinander $-\text{CH}_3$, $-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ oder $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ bedeuten;
- w , x Zahlen von 0 bis 500 bedeuten, wobei entweder w oder x größer Null sein muss, und
- R^2 einen gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen Rest mit jeweils 1 bis 50 C-Atomen oder eine Gruppe der Formeln $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{R}^7$ oder eine Gruppe $-\text{Z}-\text{R}^1$ bedeutet, wobei Z und R^1 die obengenannten Bedeutungen haben und
- R^7 eine Gruppe der Formel $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{Phenyl})_3$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{CH}_3$ und $-\text{O}-\text{Si}(\text{O}-\text{Si}(\text{Ph})_3)_2\text{Ph}$ bedeutet.

5. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den fluorhaltigen Komponenten E) um Verbindungen der Formel (II)

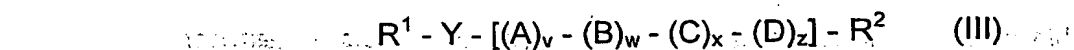


handelt, wobei

- R^1 eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinylisch ungesättigten Verbindungen, bevorzugt einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl-, Methacryl-, Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder Styrylrest, darstellt;
- Y eine chemische Brücke, bevorzugt $-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$, $-\text{S}-$,

- 5 -O-CH₂-CH(O-)-CH₂OH, -O-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-, -O-SO₂-O-,
 -O-S(O)-O-, -PH-, -P(CH₃)-, -PO₃-, -NH-, -N(CH₃)-, -O-(C₁-C₅₀)Alkyl-O-,
 -O-Phenyl-O-, -O-Benzyl-O-, -O-(C₅-C₈)Cycloalkyl-O-,
 -O-(C₁-C₅₀)Alkenyl-O-, -O-(CH(CH₃)-CH₂-O)_n-, -O-(CH₂-CH₂-O)_n- und
 -O-([CH-CH₂-O]_n-[CH₂-CH₂-O]_m)_o-, wobei n, m und o unabhängig
 voneinander Zahlen von 0 bis 200 bedeuten, darstellt und
 r,s stöchiometrische Koeffizienten darstellen, die unabhängig voneinander
 Zahlen zwischen 0 und 200 sind.

- 10 6. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch
 gekennzeichnet, dass es sich bei den Makromonomeren F) um Verbindungen der
 Formel (III) handelt,



- wobei R¹ eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinylisch
 ungesättigten Verbindungen, bevorzugt einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-,
 Acryl-, Methacryl-, Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder
 Styrylrest, darstellt;
 20 Y eine verbrückende Gruppe, bevorzugt -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)-O-,
 -O-CH₂-CH(O-)-CH₂OH, -O-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-, -O-SO₂-O-, -O-SO₂-O-,
 -O-SO-O-, -PH-, -P(CH₃)-, -PO₃-, -NH- und -N(CH₃)- darstellt;
 A, B, C und D unabhängig voneinander diskrete chemische
 Wiederholungseinheiten, bevorzugt hervorgegangen aus Acrylamid,
 25 Methacrylamid, Ethylenoxid, Propylenoxid, AMPS, Acrylsäure, Methacrylsäure,
 Methylmethacrylat, Acrylnitril, Maleinsäure, Vinylacetat, Styrol, 1,3-Butadien,
 Isopren, Isobuten, Diethylacrylamid und Diisopropylacrylamid, insbesondere
 bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid darstellen;
 v, w, x und z unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 1 bis 30, betragen,
 30 wobei die Summe aus v, w, x und z im Mittel ≥ 1 ist; und
 R² einen linearen oder verzweigten aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen,
 arylaliphatischen oder aromatischen (C₁-C₅₀)-Kohlenwasserstoffrest, OH, -NH₂
 oder -N(CH₃)₂ darstellt oder gleich [-Y-R¹] ist.

7. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den polymeren Additiven G) um Homo- oder Copolymere aus N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, Ethylenoxid, Propylenoxid, Acryloyldimethyltaurinsäure, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylmethylacetamid, Acrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, N-Vinylmorpholid, Hydroxymethylmethacrylat, Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC) und/oder [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC); Polyalkylenglykole und/oder Alkylpolyglykole handelt.
8. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisation in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs G) erfolgt.
9. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere vernetzt sind.
10. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere durch Fällungspolymerisation in tert.-Butanol hergestellt werden.
11. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere wasserlöslich oder wasserquellbar sind.
12. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf die fertigen Mittel, 0,01 bis 10 Gew.-% der Copolymere enthalten.
13. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie, einen pH-Wert von 2 bis 12 aufweisen.
14. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie bis zu 70 Gew.-% organische Lösemittel enthalten.

15. Mittel nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Lösemittel ausgewählt sind aus ein- und mehrwertigen Alkoholen, gegebenenfalls ethoxylierten Polyethylenglykolen, Propylenglykolestern, Sorbit und dessen Derivaten, Glykolethern und/oder Propylenglykolethern.

5

16. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf die fertigen Mittel, bis 95 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 50 Gew.-%, an Ölphase enthalten.

10

17. Mittel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Ölphase ein oder mehrere Öle ausgewählt aus Silikonölen, Phenylsilikonen, Silikonharzen, Silikongummis, Mineralölen, Paraffinölen, Vaselineöl, Ölen tierischen Ursprungs, Ölen pflanzlichen Ursprungs, synthetischen Ölen, linearen und/oder verzweigten Fettalkoholen und Fettsäureestern, Wachsen, fluorierten Ölen und/oder

15

perfluorierten Ölen enthält.

18. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich dabei um eine Emulsion oder Suspension handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/LP 01/13860

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F291/00 A61K7/48 A61K7/06 C08F290/06 C08L51/00
C08F2/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F A61K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 815 844 A (OREAL) 7 January 1998 (1998-01-07)	1,9-18
Y	* Claims 1,2,6,7,12,13,16-21 ; page 4, lines 41-44 ; page 3, lines 1-30 ; page 5, lines 1-58 ; example *	4
X	EP 0 815 845 A (OREAL) 7 January 1998 (1998-01-07)	1,9-18
Y	* Claims 1-3,7,8,12-31 ; page 7, lines 18-58 ; page 5, lines 15-17 ; page 3, line 31 - page 4, line 3 ; page 5, line 45 - page 6, line 27 ; example *	4
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 February 2002

Date of mailing of the international search report

15. 05. 2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int'l Application No
 PCT/EP 01/13860

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 815 828 A (OREAL) 7 January 1998 (1998-01-07) * Claims 1-3,6,7,11-34 ; page 4, lines 41-42 ; page 3, lines 8-26 ; page 5, lines 1-58 * page 6, line 19-58 ---	1,9-18
Y	WO 00 12588 A (SCHEHLMANN VOLKER ; BASF AG (DE); SANNER AXEL (DE); NGUYEN KIM SON) 9 March 2000 (2000-03-09) page 1, line 6-11; claims 10,1-14 ---	4
Y	FR 2 791 558 A (OREAL) 6 October 2000 (2000-10-06) * Claims 1-21 ; page 2, lines 21-47 * page 6, line 6-44 ---	4
A	"Surfactant free-emulsion cosmetics-comprising water, oil component and emulsion and consisting of water-insoluble and water-absorbable polymer" WPI WORLD PATENT INFORMATION DERWENT, DERWENT, GB, vol. 29, no. 83, XP002029282 abstract ---	1,4,9-18
A	US 3 931 089 A (KARL CURTIS LEE) 6 January 1976 (1976-01-06) column 2, line 4 -column 3, line 35 ---	1,4,9-18
A	US 6 054 138 A (TREBOSC MARIE-THERESE ET AL) 25 April 2000 (2000-04-25) claims 1-22 ---	1,4,9-18
A	US 5 368 850 A (DUBIEF CLAUDE ET AL) 29 November 1994 (1994-11-29) claims 1-17 -----	1,4,9-18

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1982)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP01/13860

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1, 4, 9-18

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority found that this International Application contains several inventions or groups of inventions, as follows:

1. Claims Nos.: 1, 4, 9-18

Surfactant-free cosmetic, dermatological and pharmaceutical agents which are characterized by containing at least one copolymer, obtainable by radical copolymerization of (A) acryloyldimethyl taurine acid and/or acryloyldimethyl taurates, and (D) the silicon-containing component as defined.

2. Claims Nos.: 1, 5, 9-18

Surfactant-free cosmetic, dermatological and pharmaceutical agents which are characterized by containing at least one copolymer, obtainable by radical copolymerization of (A) acryloyldimethyl taurine acid and/or acryloyldimethyl taurates, and (E) the fluorine-containing component as the defined.

3. Claims Nos.: 1, 6, 9-18

Surfactant-free cosmetic, dermatological and pharmaceutical agents which are characterized by containing at least one copolymer, obtainable by radical copolymerization of (A) acryloyldimethyl taurine acid and/or acryloyldimethyl taurates, and (F) the macromonomer component as defined.

4. Claims Nos.: 1, 7-18

Surfactant-free cosmetic, dermatological and pharmaceutical agents which are characterized by containing at least one copolymer, obtainable by radical copolymerization of (A) acryloyldimethyl taurine acid and/or acryloyldimethyl taurates, and (G) the additive as defined.

5. Claims Nos.: 1, 2, 9-18

Surfactant-free cosmetic, dermatological and pharmaceutical agents which are characterized by containing at least one copolymer, obtainable by radical copolymerization of (A) acryloyldimethyl taurine acid and/or acryloyldimethyl taurates, (B) one or more olefinically unsaturated, non-cationic comonomers as defined that are optionally cross-linkers, with the proviso that component (A) is copolymerized with at least one component selected from groups (D) to (G).

6. Claims Nos.: 1, 3, 9-18

Surfactant-free cosmetic, dermatological and pharmaceutical agents that contain at least one copolymer, obtainable by radical copolymerization of (A) acryloyldimethyl taurine acid and/or acryloyldimethyl taurates, and (C) one or more olefinically unsaturated, cationic comonomers as defined, with the proviso that component (A) is copolymerized with at least one component selected from groups (D) to (G).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int. Application No.
 PCT/EP 01/13860

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0815844	A	07-01-1998	FR 2750327 A1	02-01-1998
			BR 9702541 A	29-09-1998
			DE 69700055 D1	07-01-1999
			DE 69700055 T2	15-04-1999
			EP 0815844 A1	07-01-1998
			ES 2127653 T3	16-04-1999
			JP 3167645 B2	21-05-2001
			JP 10067685 A	10-03-1998
			RU 2141812 C1	27-11-1999
			US 5879718 A	09-03-1999
EP 0815845	A	07-01-1998	FR 2750326 A1	02-01-1998
			AT 189117 T	15-02-2000
			BR 9702539 A	29-09-1998
			CA 2209430 A1	28-12-1997
			DE 69701205 D1	02-03-2000
			DE 69701205 T2	31-05-2000
			EP 0815845 A1	07-01-1998
			ES 2144831 T3	16-06-2000
			JP 2941234 B2	25-08-1999
			JP 10067616 A	10-03-1998
			KR 251980 B1	01-07-2000
			PL 320776 A1	05-01-1998
			RU 2167642 C2	27-05-2001
EP 0815828	A	07-01-1998	FR 2750325 A1	02-01-1998
			AT 176863 T	15-03-1999
			BR 9706550 A	20-07-1999
			CA 2227975 A1	08-01-1998
			DE 69700119 D1	01-04-1999
			DE 69700119 T2	24-06-1999
			EP 0815828 A1	07-01-1998
			ES 2131428 T3	16-07-1999
			WO 9800094 A1	08-01-1998
			JP 10511703 T	10-11-1998
			JP 3115001 B2	04-12-2000
			PL 325374 A1	20-07-1998
			RU 2152780 C2	20-07-2000
			US 6120780 A	19-09-2000
WO 0012588	A	09-03-2000	DE 19838852 A1	02-03-2000
			DE 19923276 A1	23-11-2000
			CN 1324377 T	28-11-2001
			WO 0012588 A1	09-03-2000
			EP 1117726 A1	25-07-2001
FR 2791558	A	06-10-2000	FR 2791558 A1	06-10-2000
			BR 0001098 A	24-04-2001
			CA 2301817 A1	30-09-2000
			CN 1275370 A	06-12-2000
			EP 1074238 A1	07-02-2001
			JP 2000313810 A	14-11-2000
US 3931089	A	06-01-1976	NONE	
US 6054138	A	25-04-2000	FR 2734481 A1	29-11-1996
			AT 203392 T	15-08-2001
			DE 69614110 D1	30-08-2001

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte
Application No
PCT/JP 01/13860

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6054138	A		DE 69614110 T2	21-03-2002
			DK 830126 T3	05-11-2001
			EP 0830126 A1	25-03-1998
			ES 2161364 T3	01-12-2001
			WO 9637180 A1	28-11-1996
			JP 11505822 T	25-05-1999
			PT 830126 T	30-01-2002

US 5368850	A	29-11-1994	FR 2698004 A1	20-05-1994
			AT 161708 T	15-01-1998
			DE 69316177 D1	12-02-1998
			DE 69316177 T2	16-04-1998
			EP 0603019 A1	22-06-1994
			JP 6211626 A	02-08-1994

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

onales Aktenzeichen
PCT/EP 01/13860

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F291/00 A61K7/48 A61K7/06 C08F290/06 C08L51/00
C08F2/00

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F A61K C08L

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X Y	<p>EP 0 815 844 A (OREAL) 7. Januar 1998 (1998-01-07) * Ansprüche 1,2,6,7,12,13,16-21 ; Seite 4, Zeile 41-44 ; Seite 3, Zeile 1-30 ; Seite 5, Zeile 1-58 ; Beispiele *</p>	<p>1,9-18 4</p>
X Y	<p>--- EP 0 815 845 A (OREAL) 7. Januar 1998 (1998-01-07) * Ansprüche 1-3,7,8,12-31 ; Seite 7, Zeile 18-58 ; Seite 5, Zeile 15-17 ; Seite 3, Zeile 31 - Seite 4, Zeile 3 ; Seite 5, Zeile 45 - Seite 6, Zeile 27 ; Beispiele *</p> <p>--- -/--</p>	<p>1,9-18 4</p>

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T"** Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X"** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y"** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&"** Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Februar 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15. 05. 2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchanbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hammond, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 815 828 A (OREAL) 7. Januar 1998 (1998-01-07) * Ansprüche 1-3,6,7,11-34 ; Seite 4, Zeile 41-42 ; Seite 3, Zeile 8-26 ; Seite 5, Zeile 1-58 * Seite 6, Zeile 19-58 ---	1,9-18
Y	WO 00 12588 A (SCHEHLMANN VOLKER ; BASF AG (DE); SANNER AXEL (DE); NGUYEN KIM SON) 9. März 2000 (2000-03-09) Seite 1, Zeile 6-11; Ansprüche 10,1-14 ---	4
Y	FR 2 791 558 A (OREAL) 6. Oktober 2000 (2000-10-06) * Ansprüche 1-21 ; Seite 2, Zeile 21-47 * Seite 6, Zeile 6-44 ---	4
A	"Surfactant free-emulsion cosmetics-comprising water, oil component and emulsion and consisting of water-insoluble and water-absorbable polymer" WPI WORLD PATENT INFORMATION DERWENT, DERWENT, GB, Bd. 29, Nr. 83, XP002029282 Zusammenfassung ---	1,4,9-18
A	US 3 931 089 A (KARL CURTIS LEE) 6. Januar 1976 (1976-01-06) Spalte 2, Zeile 4 -Spalte 3, Zeile 35 ---	1,4,9-18
A	US 6 054 138 A (TREBOSC MARIE-THERESE ET AL) 25. April 2000 (2000-04-25) Ansprüche 1-22 ---	1,4,9-18
A	US 5 368 850 A (DUBIEF CLAUDE ET AL) 29. November 1994 (1994-11-29) Ansprüche 1-17 -----	1,4,9-18

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:
1, 4, 9-18

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1,4,9-18

Tensidfreie kosmetische, dermatologische und pharmazeutische Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein Copolymer, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von, (A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten ; und (D) die siliziumhaltige Komponente wie definiert, enthalten.

2. Ansprüche: 1,5.,9-18

Tensidfreie kosmetische, dermatologische und pharmazeutische Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein Copolymer, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von, (A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten ; und (E) die fluorhaltige Komponente wie definiert, enthalten.

3. Ansprüche: 1,6,9-18

Tensidfreie kosmetische, dermatologische und pharmazeutische Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein Copolymer, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von, (A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten ; und (F) die Makromonomerkomponente wie definiert, enthalten.

4. Ansprüche: 1,7-18

Tensidfreie kosmetische, dermatologische und pharmazeutische Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein Copolymer, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von, (A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten ; und (G) das Additiv wie definiert, enthalten.

5. Ansprüche: 1,2,9-18

Tensidfreie kosmetische, dermatologische und pharmazeutische Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein Copolymer, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von, (A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten ; und (B) ein oder mehr olefinisch-ungesättigten, nicht kationischen, gegebenenfalls vernetzenden, Comonomere wie definiert ; mit der Massgabe, dass die Komponente (A) mit mindestens einer Komponente ausgewählt aus einer der Gruppen (D) bis (G) copolymerisiert

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

wird, enthalten.

6. Ansprüche: 1,3,9-18

Tensidfreie kosmetische, dermatologische und pharmazeutische Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein Copolymer, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von, (A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten ; und (C) ein oder mehr olefinisch-ungesättigten, kationischen Comonomere wie definiert ; mit der Massgabe, dass die Komponente (A) mit mindestens einer Komponente ausgewählt aus einer der Gruppen (D) bis (G) copolymerisiert wird, enthalten.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Aktenzeichen
PCT/EP 01/13860

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0815844	A	07-01-1998	FR	2750327 A1	02-01-1998
			BR	9702541 A	29-09-1998
			DE	69700055 D1	07-01-1999
			DE	69700055 T2	15-04-1999
			EP	0815844 A1	07-01-1998
			ES	2127653 T3	16-04-1999
			JP	3167645 B2	21-05-2001
			JP	10067685 A	10-03-1998
			RU	2141812 C1	27-11-1999
			US	5879718 A	09-03-1999
EP 0815845	A	07-01-1998	FR	2750326 A1	02-01-1998
			AT	189117 T	15-02-2000
			BR	9702539 A	29-09-1998
			CA	2209430 A1	28-12-1997
			DE	69701205 D1	02-03-2000
			DE	69701205 T2	31-05-2000
			EP	0815845 A1	07-01-1998
			ES	2144831 T3	16-06-2000
			JP	2941234 B2	25-08-1999
			JP	10067616 A	10-03-1998
			KR	251980 B1	01-07-2000
			PL	320776 A1	05-01-1998
			RU	2167642 C2	27-05-2001
EP 0815828	A	07-01-1998	FR	2750325 A1	02-01-1998
			AT	176863 T	15-03-1999
			BR	9706550 A	20-07-1999
			CA	2227975 A1	08-01-1998
			DE	69700119 D1	01-04-1999
			DE	69700119 T2	24-06-1999
			EP	0815828 A1	07-01-1998
			ES	2131428 T3	16-07-1999
			WO	9800094 A1	08-01-1998
			JP	10511703 T	10-11-1998
			JP	3115001 B2	04-12-2000
			PL	325374 A1	20-07-1998
			RU	2152780 C2	20-07-2000
			US	6120780 A	19-09-2000
WO 0012588	A	09-03-2000	DE	19838852 A1	02-03-2000
			DE	19923276 A1	23-11-2000
			CN	1324377 T	28-11-2001
			WO	0012588 A1	09-03-2000
			EP	1117726 A1	25-07-2001
FR 2791558	A	06-10-2000	FR	2791558 A1	06-10-2000
			BR	0001098 A	24-04-2001
			CA	2301817 A1	30-09-2000
			CN	1275370 A	06-12-2000
			EP	1074238 A1	07-02-2001
			JP	2000313810 A	14-11-2000
US 3931089	A	06-01-1976	KEINE		
US 6054138	A	25-04-2000	FR	2734481 A1	29-11-1996
			AT	203392 T	15-08-2001
			DE	69614110 D1	30-08-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Nr. des Aktenzeichens
PCT/EP 01/13860

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6054138	A	DE 69614110 T2	21-03-2002
		DK 830126 T3	05-11-2001
		EP 0830126 A1	25-03-1998
		ES 2161364 T3	01-12-2001
		WO 9637180 A1	28-11-1996
		JP 11505822 T	25-05-1999
		PT 830126 T	30-01-2002

US 5368850	A	FR 2698004 A1	20-05-1994
	29-11-1994	AT 161708 T	15-01-1998
		DE 69316177 D1	12-02-1998
		DE 69316177 T2	16-04-1998
		EP 0603019 A1	22-06-1994
		JP 6211626 A	02-08-1994

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.